

**Process for the preparation of coatings.****Publication number:** EP0403921**Publication date:** 1990-12-27**Inventor:** ZWIENER CHRISTIAN DR (DE); PEDAIN JOSEF DR (DE); KAHL LOTHAR DR (DE); NACHTKAMP KLAUS DR (DE)**Applicant:** BAYER AG (DE)**Classification:****- International:** C08G18/38; C08G18/62; C08G18/78; C08G18/79; C08G18/00; (IPC1-7): C08G18/32; C08G18/67; C09D175/04**- european:** C08G18/38F3; C08G18/62G5D3; C08G18/78B4F; C08G18/79D4**Application number:** EP19900111036 19900612**Priority number(s):** DE19893920574 19890623**Also published as:**

US5126170 (A)



JP3043472 (A)



EP0403921 (A)



DD297982 (A5)



BR9002948 (A)

[more >>](#)**Cited documents:**

US3814776



FR2387961



DE2158945



FR1568951

[Report a data error](#)**Abstract of EP0403921**

A novel process for the production of coatings by coating any desired substrates with a two-component coating composition which contains, as binder, a mixture of a polyisocyanate component and a reactive component which comprises, at least partially, compounds of the formula where X is an n-valent organic radical which is inert towards isocyanate groups at temperatures up to a maximum of 100 DEG C, R<1> and R<2> are identical or different organic radicals which are inert towards isocyanate groups at temperatures up to a maximum of 100 DEG C, R<3> and R<4> are identical or different radicals and are hydrogen or organic radicals which are inert towards isocyanate groups at temperatures up to a maximum of 100 DEG C, and n is an integer of at least 2.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: 0 403 921  
A2

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 90111036.1

(51) Int. Cl. 5: C08G 18/32, C08G 18/67,  
C09D 175/04

(22) Anmeldetag: 12.06.90

(30) Priorität: 23.06.89 DE 3920574

(71) Anmelder: BAYER AG

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
27.12.90 Patentblatt 90/52

D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

(44) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

(72) Erfinder: Zwiener, Christian, Dr.  
Hittorfstrasse 9

D-5000 Köln 60(DE)

Erfinder: Pedain, Josef, Dr.  
Haferkamp 6

D-5000 Köln 80(DE)

Erfinder: Kahl, Lothar, Dr.  
Schützheiderweg 27

D-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)

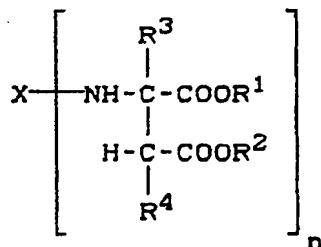
Erfinder: Nachtkamp, Klaus, Dr.

Silcherstrasse 13

D-4000 Düsseldorf 13(DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von Überzügen.

(57) Ein neues Verfahren zur Herstellung von Überzügen durch Beschichtung beliebiger Substrate mit einem Zweikomponenten-Beschichtungsmittel, welches als Bindemittel ein Gemisch aus einer Polyisocyanatkomponente und einer Reaktivkomponente aufweist, die zumindest zum Teil aus Verbindungen der allgemeinen Formel



besteht, wobei

X für einen n-wertigen organischen Rest steht, der bei Temperaturen von maximal 100 °C gegenüber Isocyanatgruppen inert ist,

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für gleiche oder verschiedene organische Reste stehen, die bei Temperaturen von maximal 100 °C gegenüber Isocyanatgruppen inert sind,

R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> für gleiche oder verschiedene Reste stehen und Wasserstoff oder organische Reste stehen, die bei Temperaturen von maximal 100 °C gegenüber Isocyanatgruppen inert sind, und n für eine ganze Zahl von mindestens 2 steht.

EP 0 403 921 A2

## Verfahren zur Herstellung von Überzügen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von Überzügen auf beliebigen Substraten unter Verwendung eines Beschichtungsmittels, welches als Bindemittel ein Zweikomponentensystem aus einer Polyisocyanatkomponente und einer speziellen, gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Reaktivkomponente enthält.

5 Zweikomponenten-Beschichtungsmittel, die als Bindemittel eine Polyisocyanatkomponente in Kombination mit einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Reaktivkomponente, insbesondere einer Polyhydroxylkomponente, enthalten, sind seit langem bekannt. Sie eignen sich zur Herstellung von hochwertigen Überzügen, die hart, elastisch, abrieb- und lösungsmittelbeständig und vor allem auch witterungsstabil eingestellt werden können.

10 Bei dem nachstehend näher beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren werden neuartige Zweikomponenten-Beschichtungsmittel eingesetzt, deren Bindemittel aus einem Zweikomponenten-System aus einer Polyisocyanatkomponente und einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Reaktivkomponente besteht, wobei diese Reaktivkomponente sich ganz oder teilweise aus bestimmten, nachstehend näher beschriebenen sekundären Polyaminen zusammensetzt. Die beim nachstehend näher beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren ablaufende chemische Reaktion wird zwar bereits in der DE-OS 1 670 812 erwähnt jedoch nur als Zwischenstufe bei der Herstellung von Hydantoinen, bei welcher die Umsetzungsprodukte aus organischem Polyisocyanat und sekundärem Polyamin der auch erfindungsgemäß eingesetzten Art gleichzeitig oder unmittelbar im Anschluß an ihre Herstellung unter Ausbildung des Hydantoinrings weiterumgesetzt werden. Irgendwelche Hinweise, die genannte Umsetzung zwischen organischen Polyisocyanaten und sekundären Aminen zur Aushärtung von Zweikomponenten-Beschichtungsmitteln zu nutzen, werden nicht gemacht.

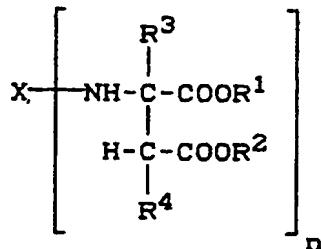
15

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Systeme vereinigen in sich eine Reihe bemerkenswerter Vorteile. Sie eignen sich insbesondere als Bindemittel in lösungsmittelarmen oder -freien Beschichtungsmitteln und ermöglichen eine rasche Aushärtung der Beschichtungen durch eine bei maximal 20 100 °C ablaufende chemische Vernetzungsreaktion.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Überzügen durch Beschichtung beliebiger Substrate mit einem Beschichtungsmittel, welches als Bindemittel ein Zweikomponenten-System aus

a) einer Polyisocyanatkomponente und  
30 b) einer gegenüber Polyisocyanaten reaktionsfähigen Reaktivkomponente, sowie gegebenenfalls die aus der Beschichtungstechnologie bekannten Hilfs- und Zusatzmittel enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die Bindemittelkomponente b) aus  
b1) Verbindungen der allgemeinen Formel

35



40

45 oder aus Gemischen derartiger Verbindungen mit

b2) anderen aus der Polyurethanchemie an sich bekannten, gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen aufweisenden Verbindungen besteht und die Aushärtung nach erfolgter Applikation auf dem Substrat bei Temperaturen von maximal +100 °C erfolgt, wobei in der genannten allgemeinen Formel X für einen n-wertigen organischen Rest steht, der bei Temperaturen von maximal 100 °C gegenüber Isocyanatgruppen inert ist,

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für gleiche oder verschiedene organische Reste stehen, die bei Temperaturen von maximal 100 °C gegenüber Isocyanatgruppen inert sind,

R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> für gleiche oder verschiedene Reste stehen und Wasserstoff oder organische Reste stehen, die bei Temperaturen von maximal 100 °C gegenüber Isocyanatgruppen inert sind, und

n für eine ganze Zahl von mindestens 2 steht.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren ablaufende Vernetzung beruht auf einer Additionsreaktion zwischen der Polyisocyanatkomponente a) und der Reaktivkomponente b), insbesondere den Polyaminen b1) mit sekundären Aminogruppen, die auch als "Polyasparaginsäurederivate" angesehen werden können.

- 5 Diese Umsetzung ist aus der DE-OS 2 158 945 im Prinzip bereits bekannt, jedoch wird sie gemäß der Lehre dieser Vorveröffentlichung nicht zur Vernetzung von Zweikomponenten-Beschichtungsmitteln auf dem beschichteten Substrat bei relativ niedrigen Temperaturen herangezogen sondern dient vielmehr zur Herstellung von Zwischenprodukten, die bei erhöhter Temperatur zu heterocyclischen Endprodukten umgesetzt werden, die die eigentlichen Verfahrensprodukte der Vorveröffentlichung darstellen. Erst die Überführung der genannten Zwischenprodukte in die genannten heterocyclischen Endprodukte kann gemäß der Lehre der Vorveröffentlichung bei der Herstellung von entsprechenden Überzügen auf dem beschichteten Substrat erfolgen. Der Gedanke, bereits die spontan ablaufende Reaktion zwischen Isocyanatgruppen und sekundären Aminogruppen als wesentliche Reaktion bei der Aushärtung eines Zweikomponenten-Beschichtungsmittels auf dem Substrat heranzuziehen bzw. die Herstellbarkeit von hochwertigen Überzügen unter Nutzung dieser Additionsreaktion wurden in der genannten Vorveröffentlichung nicht angesprochen. Diesbezüglich besteht zwischen der DE-OS 2 158 945 und der, Hydantoin betreffenden DE-OS 1 670 813 kein prinzipieller Unterschied.

Für das erfindungsgemäße Verfahren kommen als Polyisocyanatkomponente a) im Prinzip alle aus der Polyurethanchemie bekannten Polyisocyanate in Betracht. Beispielsweise gut geeignet sind niedermolekulare Polyisocyanate des Molekulargewichtsbereichs 168 bis 300 wie beispielsweise Hexamethylendiisocyanat, 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethyl-1,6-hexamethylendiisocyanat, Dodecamethylendiisocyanat, 1,4-Diisocyanato-cyclohexan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (IPDI), 2,4'- und/oder 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexylmethan, 2,4'- und/oder 4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan oder Gemische dieser Isomeren mit ihren höheren Homologen, wie sie in an sich bekannter Weise durch Phosgenierung von Anilin/Formaldehyd-Kondensaten zugänglich sind, 2,4- und/oder 2,6-Diisocyanatotoluol oder beliebige Gemische derartiger Verbindungen.

Bevorzugt werden jedoch Derivate dieser einfachen Polyisocyanate eingesetzt, wie sie in der Beschichtungstechnologie üblich sind. Hierzu gehören beispielsweise Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie beispielsweise in US-PS 3 124 605, US-PS 3 201 372 oder DE-OS 1 101 394 beschrieben sind, Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z.B. in der US-PS 3 001 973, in den DE-PS 1 022 789, 1 222 067 und 1 027 394 sowie in den DE-OS 1 929 034 und 2 004 048 beschrieben werden, Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z.B. in der DE-OS 953 012, der BE-PS 752 261 oder in den US-PS 3 394 164 und 3 644 457 beschrieben werden, Carbodiimidgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie in der DE-PS 1 092 007, in der US-PS 3 152 162 sowie in den DE-OS 2 504 400, 2 537 685 und 2 552 350 beschrieben werden und Allophanatgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z.B. in der GB-PS 994 890, in der BE-PS 761 626 und in der NL-OS 7 102 524 beschrieben werden.

Zu den besonders bevorzugten modifizierten Polyisocyanaten gehören das N,N',N''-Tris(-6-isocyanato-hexyl)-biuret und seine Gemische mit seinen höheren Homologen, sowie das N,N',N''-Tris(-6-isocyanato-hexyl)-isocyanurat bzw. dessen Gemische mit seinen höheren, mehr als einen Isocyanuraring aufweisenden Homologen.

Weiterhin bevorzugt werden als Polyisocyanatkomponente a) Isocyanatgruppen aufweisende Prepolymere bzw. Semiprepolymeren auf Basis der beispielhaft genannten einfachen oder modifizierten Polyisocyanate einerseits und organischen Polyhydroxylverbindungen andererseits eingesetzt. Diese Prepolymeren bzw. Semiprepolymeren weisen im allgemeinen einen NCO-Gehalt von 0,5 bis 30, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-% auf und werden in an sich bekannter Weise durch Umsetzung der genannten Ausgangsmaterialien unter Einhaltung eines NCO/OH-Äquivalentverhältnisses von 1,05:1 bis 10:1, vorzugsweise 1,1:1 bis 3:1 hergestellt, wobei sich im Anschluß an die Umsetzung gegebenenfalls eine destillative Entfernung von gegebenenfalls noch vorliegendem freiem flüchtigem Ausgangspolyisocyanat anschließt.

Zur Herstellung derartiger Prepolymerer bzw. Semiprepolymeren eignen sich niedermolekulare Polyhydroxylverbindungen des Molekulargewichtsbereichs 62 bis 299 wie beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol, Trimethylolpropan, 1,6-Dihydroxyhexan, niedermolekulare, Hydroxylgruppen aufweisende Ester derartiger Polyole mit Dicarbonsäure der nachstehend beispielhaft genannten Art oder niedermolekulare Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte derartiger einfacher Polyole oder beliebige Gemische derartiger mehrwertiger modifizierter oder nicht modifizierter Alkohole.

Vorzugsweise werden jedoch zur Herstellung der Prepolymeren bzw. Semiprepolymeren höhermolekulare Polyhydroxylverbindungen des Molekulargewichtsbereichs 300 bis 8000, vorzugsweise 1.000 bis 5.000, der aus der Polyurethanchemie an sich bekannten Art eingesetzt. Diese Polyhydroxylverbindungen tragen pro Molekül mindestens zwei Hydroxylgruppen und weisen im allgemeinen einen Hydroxylgruppengehalt

von 0,5 bis 17, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-% auf.

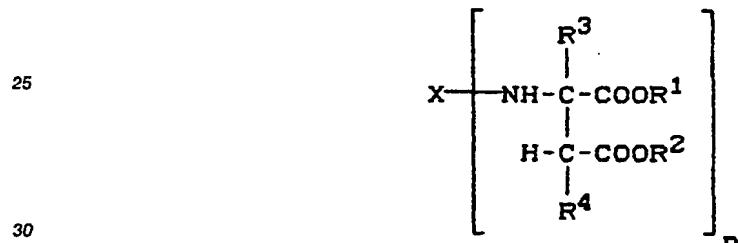
Höhermolekulare Polyhydroxylverbindungen zur Herstellung der Prepolymeren bzw. Semiprepolymeren sind beispielsweise die den gemachten Angaben entsprechende Polyester-Polyole auf Basis von niedermolekularen einfachen Alkoholen der bereits beispielhaft genannten Art und mehrfachsischen Carbonsäuren wie beispielsweise Adipinsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Maleinsäure, den Anhydriden derartiger Säuren oder beliebigen Gemischen derartiger Säuren bzw. Säureanhydride. Auch den obigen Angaben entsprechende, Hydroxylgruppen aufweisende Polylactone, insbesondere Poly- $\epsilon$ -caprolactone sind zur Herstellung der Prepolymeren bzw. Semiprepolymeren geeignet.

10 Zur Herstellung der Isocyanatgruppen aufweisenden Prepolymeren bzw. Semiprepolymeren ebenfalls gut geeignet sind die, obigen Ausführungen entsprechenden, Polyether-Polyole, wie sie in an sich bekannter Weise durch Alkoxylierung von geeigneten Startermolekülen zugänglich sind. Geeignete Startermoleküle sind beispielsweise die oben bereits genannten einfachen Polyole, Wasser, organische Polyamine mit mindestens zwei N-H-Bindungen oder beliebige Gemische derartiger Startermoleküle. Für die Alkoxylierungsreaktion geeignete Alkylenoxide sind insbesondere Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, die in beliebiger Reihenfolge oder auch im Gemisch bei der Alkoxylierungsreaktion eingesetzt werden können.

Zur Herstellung der Prepolymeren bzw. Semiprepolymeren ferner geeignet sind die, obigen Ausführungen entsprechenden, Hydroxylgruppen aufweisenden Polycarbonate, wie sie beispielsweise durch Umsetzung von einfachen Diolen der oben bereits beispielhaft genannten Art mit Diarylcarbonaten, beispielsweise

15 Diphenylcarbonat oder Phosgen hergestellt werden können.

20 Bei der erfindungswesentlichen Komponente b1) handelt es sich um Verbindungen der Formel



für welche X, R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> und n die bereits vorstehend genannte Bedeutung haben. Besonders bevorzugt werden solche "Polyasparaginsäurederivate" der genannten allgemeinen Formel eingesetzt, für welche 35 X für einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest steht, wie er durch Entfernung der Aminogruppen aus 1,4-Diaminobutan, 1,6-Diaminohexan, 2,2,4- und 2,4,4-Trimethyl-1,6-diaminohexan, 1-Amino-3,3,5-trimethyl-5-aminomethyl-cyclohexan, 4,4'-Diamino-dicyclohexylmethan oder 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodicyclohexylmethan erhalten wird, und 40 n für 2 steht.

45 Zu den bevorzugten Ausgangskomponenten b1) gehören im übrigen solche der genannten allgemeinen Formel, für welche R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für Methyl- oder Ethylreste stehen und R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> für Wasserstoff stehen.

Die Herstellung der Ausgangsverbindungen b1) erfolgt in an sich bekannter Weise durch Umsetzung der entsprechenden primären Polyamine der Formel

50 X-(NH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>  
45 mit gegebenenfalls substituierten Malein- oder Fumarsäureestern der allgemeinen Formel  
 $\text{R}^1\text{OOC}-\text{CR}^3=\text{CR}^4-\text{COOR}^2$ .

Geeignete Polyamine sind beispielsweise Ethylenediamin, 1,2-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan, 1,6-Diaminohexan, 2,5-Diamino-2,5-dimethylhexan, 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethyl-1,6-diaminohexan, 1,11-Diaminoundecan, 1,12-Diaminododecan, 1-Amino-3,3,5-trimethyl-5-aminomethylcyclohexan, 2,4- und/oder 2,6-Hexahydrotoluylen diamin, 2,4'- und/oder 4,4'-Diamino-dicyclohexylmethan oder 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodicyclohexylmethan. Ebenfalls geeignet, jedoch weniger bevorzugt, sind aromatische Polyamine wie beispielweise 2,4- und/oder 2,6-Diaminotoluol oder 2,4'- und/oder 4,4'-Diaminodiphenylmethan. Ferner geeignet sind höhermolekulare Polyetherpolyamine mit aliphatisch gebundenen primären Aminogruppen, wie sie beispielweise unter der Bezeichnung  $\circledast$ Jeffamin von der Firma Texaco vertrieben werden.

55 Zur Herstellung der Ausgangskomponenten b1) geeignete, gegebenenfalls substituierte Malein- oder Fumarsäureester sind beispielsweise Maleinsäure-dimethylester, -diethylester, -di-n-butylester, die entsprechenden Fumarsäureester oder die entsprechenden, in 2- und/oder 3-Stellung Methyl-substituierten Maleinsäure- oder Fumarsäureester.

Die Herstellung der "Polyasparaginsäurederivate" b1) aus den genannten Ausgangsmaterialien erfolgt beispielsweise innerhalb des Temperaturbereichs von 0 bis 100 °C unter Verwendung von solchen Mengenverhältnissen, daß auf jede primäre Aminogruppe mindesetns eine und vorzugsweise eine olefinische Doppelbindung entfällt, wobei im Anschluß an die Umsetzung, gegebenenfalls im Überschuß eingesetzte Ausgangsmaterialien destillativ abgetrennt werden können. Die Umsetzung kann in Substanz oder auch in Gegenwart von geeigneten Lösungsmitteln wie beispielsweise Methanol, Ethanol, Propanol oder Dioxan oder Gemischen derartiger Lösungsmittel erfolgen.

In den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln liegen als Bindemittel Kombinationen der Polyisocyanatkomponente a) mit sekundären Polyaminen b1) oder Kombinationen aus einer Polyisocyanatkomponente 10 a) mit einem Gemisch aus sekundären Polyaminen b1) und weiteren gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Verbindungen b2) vor.

Bei den gegebenenfalls mitverwendeten Verbindungen mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen handelt es sich vorzugsweise um organische Polyhydroxylverbindungen der aus der Polyurethanchemie an sich bekannten Art und zwar sowohl niedermolekulare als auch höhermolekulare Polyhydroxylverbindungen der bereits oben im Zusammenhang mit der Herstellung der Prepolymeren bzw. Semiprepolymeren beispielhaft genannten Art.

Besonders bevorzugt werden als Komponente b2) hydroxyfunktionelle Polyacrylate der aus der Polyurethanlacktechnologie an sich bekannten Art eingesetzt. Es handelt sich hierbei um Hydroxylgruppen aufweisende Copolymerisate olefinisch ungesättigter Verbindungen eines dampfdruck- bzw. membranosmotrisch bestimmten Molekulargewichts Mn von 800 bis 50.000, vorzugsweise 1000 bis 20.000 und insbesondere 5000 bis 10.000 mit einem Hydroxylgruppengehalt von 0,1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 10 und insbesondere 2 bis 6 Gew.-%. Es handelt sich bei diesen Verbindungen um Copolymerisate von Hydroxylgruppen aufweisenden olefinischen Monomeren mit Hydroxylgruppen-freien olefinischen Monomeren Beispiele für geeignete Monomere sind Vinyl- bzw. Vinylidenmonomere wie z.B. Styrol, α-Methylstyrol, o- bzw. p-Chlorstyrol, o-, m- oder p-Methylstyrol, p-tert.-Butylstyrol, Acrylsäure, (Meth)Acrylnitril, Acryl- und Methacrylsäureester mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen wie Alkoholkomponente wie beispielsweise Ethylacrylat, Methylacrylat, n- bzw. Isopropylacrylat, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Isooctylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Butylmethacrylat, Isooctylmethacrylat; Diester der Fumarsäure, Itaconsäure, Maleinsäure mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen in der Alkoholkomponente (Meth) 30 Acrylsäureamid, Vinylester von Alkanmonocarbonsäure mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen wie Vinylacetat oder Vinylpropionat und Hydroxyalkylester der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Hydroxyalkylrest wie z.B. 2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl-, 4-Hydroxybutyl, Trimethylolpropanmono- oder Pentaerythritmono-acrylat oder -methacrylat. Beliebige Gemische der beispielhaften genannten Monomeren können bei der Herstellung der hydroxyfunktionellen Polyacrylate selbstverständlich auch eingesetzt werden.

Im übrigen können als Komponente b2) beliebige Gemische der beispielhaft genannten Polyhydroxylverbindungen verwendet werden.

In den erfindungsgemäß eingesetzten Bindemitteln werden im übrigen die Mengenverhältnisse der Komponenten a), b1) und b2) so bemessen, daß das Äquivalentverhältnis von Isocyanatgruppen zu gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen bei 0,8:1 bis 20:1, vorzugsweise 0,8:1 bis 2:1 und insbesondere 0,8:1 bis 1,2:1 liegt. Die Menge der gegebenenfalls mitverwendeten Komponente b2) kann in weiten Bereichen variieren, so daß auf jede sekundäre Aminogruppe der Komponente b1) bis zu zu 20 Hydroxylgruppen der Komponente b2) entfallen. Vorzugsweise liegt im Falle der Mitverwendung von Ausgangskomponenten b2) das Äquivalentverhältnis von Aminogruppen der Komponente b1) Hydroxylgruppen der Komponente b2) bei 10:1 bis 1:10.

Die Herstellung der erfindungsgemäß einzusetzenden Bindemittel geschieht durch Abmischung der Einzelkomponenten, wobei, im Falle der Mitverwendung von Komponenten b2), diese auch mit der Komponente b1) vorab vermischt werden können. Im übrigen erfolgt die Herstellung der Bindemittel lösungsmittelfrei oder in Anwesenheit der in der Beschichtungstechnologie üblichen Lösungsmittel. Es ist ein Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens, daß die dabei nötigen Lösungsmittelmengen gegenüber den bekannten Zweikomponenten-Systemen wesentlich verringert werden können.

Brauchbare Lösungsmittel sind beispielsweise Xylool, Butylacetat, Methylisobutylketon, Methoxypropylacetat, N-Methylpyrrolidon, ®Solvesso, Benzin, i-Butanol, Butylglykol, Chlorbenzole oder Gemische derartiger Lösungsmittel, wobei alkoholische Lösungsmittel der beispielhaft genannten Art und unter der Voraussetzung in Betracht kommen, daß keine alkoholischen Bindemittelkomponenten b2) mitverwendet werden.

Im allgemeinen beträgt in den beim erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzenden Beschichtungsmitteln das Gewichtsverhältnis der Gesamtmenge der Bindemittelkomponenten a), b1) und b2) zu Lösungsmittel 40:60 bis 100:0, vorzugsweise 60:40 bis 90:10.

In den beim erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzenden Beschichtungsmitteln können auch andere, in der Beschichtungstechnologie übliche Hilfs- und Zusatzmittel enthalten sein. Hierzu gehören insbesondere Pigmente, Füllstoffe, Verlaufshilfsmittel, Katalysatoren, Antiabsetzmittel u. dgl.

Die Eigenschaften der beim erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Überzüge können insbesondere durch geeignete Wahl von Art und Mengenverhältnissen der Ausgangskomponenten a), b1) und b2) eingestellt werden. So führt beispielsweise die Mitverwendung von höhermolekularen, linearen Polyhydroxylverbindungen in Form von Isocyanatgruppen aufweisenden Prepolymeren oder Semiprepolymeren und/oder als Komponente b2) zu einer Erhöhung der Elastizität der Überzüge. Ein Verzicht auf die Mitverwendung derartiger Aufbaukomponenten führt andererseits zu einer Erhöhung der Vernetzungsdichte und damit der Härte der resultierenden Lackfilme.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die erfindungsgemäß zu verwendenden Beschichtungsmittel nach an sich bekannten Methoden, beispielsweise durch Spritzen, Streichen, Tauchen, Fluten oder mit Hilfe von Walzen oder Rakeln auf beliebige Substrate ein- oder mehrschichtig aufgetragen. Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich zur Herstellung von Oberzügen auf beliebigen Substraten, wie z.B. Metallen, Kunststoffen, Holz oder Glas. Besonders gut geeignet ist das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Überzügen auf Stahlblechen, wie sie beispielsweise bei der Herstellung von Fahrzeugkarosserien, Maschinen, Verkleidungsblechen, Fässern oder Containern Verwendung finden. Die beim erfindungsgemäßen Verfahren zu beschichtenden Substrate können vor der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens mit geeigneten Grundierungen versehen sein.

Nach der Beschichtung der beispielhaft genannten Substrate werden bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens die aufgetragenen Überzüge bei Temperaturen von -20 bis etwa 100 °C ausgehärtet. Vorzugsweise wird in einem Temperaturbereich von +10 bis +80 °C, also unter den Bedingungen der Lufttrocknung oder der sogenannten forcierten Trocknung ausgehärtet. Es ist jedoch für die Praxis von großer Bedeutung, daß auch bei höheren Temperaturen, wie sie z.B. bei Betriebsstörungen auf Lackieranlagen auftreten können, kein thermischer Abbau der Beschichtungen erfolgt.

Der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erreichbare Oberflächenschutz wird in den nachfolgenden Beispielen demonstriert. Alle Prozentangaben beziehen sich auf Gewichtsprozente.

### 30 Beispiele

In nachfolgenden Beispielen werden folgende Ausgangsmaterialien eingesetzt:

#### 35 Polyisocyanate a)

##### Polyisocyanat I:

40 Handelsübliches Lackpolyisocyanat, erhalten durch Trimerisierung von Hexamethylendiisocyanat (90 %ige Lösung in Butylacetat/Solventnaphtha 100 (1:1), NCO-Gehalt der Lösung 19,4 %).

##### Polyisocyanat II:

45 50,1 % eines handelsüblichen lösungsmittelfreien Biurets aus Hexamethylendiisocyanat mit einem Isocyanat-Gehalt von 22,0 % werden mit 14,9 % eines handelsüblichen lösungsmittelfreien Polyesters aus 43,8 % Phthalsäureanhydrid, 0,4 % Maleinsäureanhydrid, 16,9 % 1,6-Hexandiol, 31,2 % Dodecahydro-Bisphenol A und 7,7 % Trimethylolpropan in 35 % eines Lösemittelgemisches aus Solventnaphtha 100/Methoxypipylacetat 4:1 bei ca. 80 °C umgesetzt, bis ein NCO-Gehalt des Reaktionsgemisches von ca. 10,4 % erreicht ist.

##### Polyisocyanat III:

55 Handelsübliches Biuretpolyisocyanat auf Basis von Hexamethylendiisocyanat (75 %ige Lösung in Methoxypipylacetat/Xylo (1:1) mit einem NCO-Gehalt der Lösung von 16,5 %).

Herstellung von "Polyasparaginsäureestern" b1)

A) 170 g 1-Amino-3,3,5-trimethyl-5-aminomethyl-cyclohexan (IPDA) werden bei 30° C unter Röhren zu 344 g Maleinsäurediethylester getropft. Man lässt über Nacht bei Raumtemperatur nachröhren und erhält ein farbloses klares Produkt mit einer Viskosität von ca. 500 mPas (23° C).

B) 88 g 1,4-Diaminobutan werden 50 %ig in Methanol gelöst und unter Röhren bei Raumtemperatur langsam in eine 50 %ige methanolische Lösung von 288 g Maleinsäuredimethylester getropft. Man lässt über Nacht bei Raumtemperatur nachröhren und erhält nach Entfernen des Lösungsmittels ein klares Produkt mit einer Viskosität von ca. 350 mPas (23° C). Das Äquivalent-Gewicht beträgt ca. 198 g/NH.

C) 116 g geschmolzenes 1,6-Diaminohexan werden bei Raumtemperatur unter Röhren zu 344 g Maleinsäurediethylester getropft. Nach ca. 6 Stunden bei derselben Temperatur ist die Reaktion beendet und man erhält ein klares farbloses Produkt mit einer Viskosität von ca. 100 mPas (23° C). Das Äquivalent-Gewicht beträgt ca. 233 g/NH.

D) Zu 344 g Maleinsäurediethylester werden unter Röhren bei 0° C 238 g 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodicyclohexylmethan (@Laromin C 260 der BASF AG) getropft. Man lässt über Nacht bei Raumtemperatur nachröhren und erhält ein farbloses klares Produkt mit einer Viskosität von ca. 1.000 mPas (23° C). Das Äquivalent-Gewicht beträgt ca. 295 g/NH.

E) 158 g eines Gemisches aus 2,2,4- und 2,4,4-Trimethyl-1,6-hexandiamin werden bei 30° C unter Röhren zu 344 g Maleinsäurediethylester getropft. Man lässt ca. 6 Stunden bei Raumtemperatur nachröhren und erhält ein klares farbloses Produkt mit einer Viskosität von ca. 150 mPas (23° C). Das Äquivalent-Gewicht beträgt ca. 254 g/NH.

F) 288 g Maleinsäurediethylester werden bei 60° C unter Röhren zu einer 50 %igen methanolischen Lösung von 210 g 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan getropft. Man lässt ca. 8 Stunden bei derselben Temperatur nachröhren und erhält nach Entfernen des Lösungsmittels ein klares Produkt mit einer Viskosität von ca. 6.500 mPas (23° C) und einem Äquivalent-Gewicht von 256 g/NH.

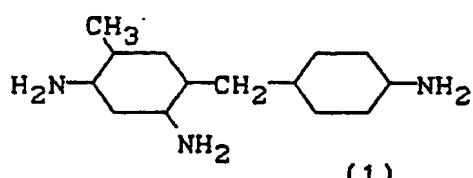
G) Zu 238 g 3,3-Dimethyl-4,4'-diamino-dicyclohexylmethan (@Laromin C 260 der BASF AG), 50 %ig in Methanol, werden unter Röhren bei 60° C 288 g Maleinsäuredimethylester getropft. Man führt über Nacht bei derselben Temperatur nach und erhält nach Entfernen des Lösungsmittels ein klares Produkt mit einer Viskosität von ca. 3.500 mPas (23° C) und einem Äquivalent-Gewicht von ca. 273 g/NH.

H) 288 g Maleinsäuredimethylester werden bei 60° C unter Röhren zu einer 50 %igen methanolischen Lösung von 170 g Isophorondiamin getropft. Man lässt über Nacht bei derselben Temperatur nachröhren und erhält nach Entfernen des Lösungsmittels ein klares Produkt mit einer Viskosität von ca. 3.500 mPas (23° C) und einem Äquivalent-Gewicht von 236 g/NH.

I) 210 g 4,4'-Diamino-dicyclohexylmethan werden bei 30° C unter Röhren zu 344 g Maleinsäurediethylester getropft. Man lässt über Nacht bei Raumtemperatur nachröhren und erhält ein klares Produkt mit einer Viskosität von ca. 1.000 mPas (23° C). Das Äquivalent-Gewicht beträgt ca. 280 g/NH.

J) 88 g 1,4-Diaminobutan werden bei Raumtemperatur unter Röhren zu 344 g Maleinsäurediethylester getropft. Nach ca. 6 Stunden bei Raumtemperatur ist die Reaktion beendet und man erhält ein klares farbloses Produkt mit einer Viskosität von ca. 100 mPas (23° C) und einem Äquivalent-Gewicht von ca. 223 g/NH.

K) 62,5 g Amin (1) werden bei Raumtemperatur innerhalb von 2 Stunden zu 129 g Maleinsäurediethylester getropft und 6 Stunden bei 60° C nachgerührt. Man erhält ein klares Produkt, das praktisch farblos ist mit einer Viskosität von 2.100 mPas und einem Äquivalent-Gewicht von 277 g.

Polyhydroxylverbindungen b2)

Handelsübliches Polyacrylat-Polyol (©Desmophen A 365, Bayer AG) in Form einer 65 %igen Lösung in Butylacetat/Xylool (3:1), OH-Gehalt der Lösung: 2,8 %.

5 Polyacrylatpolyesterpolyol II

75 %ige Lösung in Xylool mit einem Hydroxylgruppengehalt von 3,92 % aus 42 % eines Copolymerisats mit einem Gehalt an Hydroxylgruppen von 5,45 % und an Carboxylgruppen von 1,2 % aus 38,8 % Hydroxylpropylmethacrylat

10 21,6 % Styrol

21,6 % Methylmethacrylat

16 % Butylacrylat

2 % Acrylsäure

und 28 % eines Polyesterpolyols mit einem Gehalt an Hydroxylgruppen von 4,85 %, hergestellt durch Umsetzung von

15 19,5 % 2-Ethylhexansäure

41,2 % Trimethylopropan

28,5 % Heyahydrophthalsäureanhydrid

10,8 % Adipinsäure

20

Polyesterpolyol III:

Polyesterpolyol mit einem Hydroxylgruppengehalt von 4,28 %, hergestellt durch Umsetzung von

25 32,9 % Trimethylopropan

10,6 % 2-Ethylhexansäure

10,6 % Benzoesäure

23,8 % Hexahydrophthalsäureanhydrid

2,1 % Maleinsäureanhydrid

30 20 % Methoxypropylacetat (MPA)

Beispiel 1

35 216 g Polyisocyanat I und 257 g Polyasparaginsäureester A) werden mit 91 g eines Lösungsmittelgemisches (MPA/Ethylacetat/Butylacetat/Toluol 1:1:1:1) vermischt. Das Äquivalentverhältnis von Isocyanatgruppen zu sekundären Aminogruppen liegt bei 1:1.

Dieser Klarlack, der die für eine praxisgerechte Verarbeitung notwendige Auslaufzeit (nach DIN 53 211) von 25 Sek. aufweist, wird mit einer Rakel auf eine Glasplatte appliziert und unter den in der Tabelle angegebenen Bedingungen getrocknet.

Die hieraus resultierenden Filmeigenschaften sind denen des im nachfolgenden Vergleichsbeispiel beschriebenen herkömmlichen Lacksystems in der Tabelle gegenübergestellt.

45 Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

216 g Polyisocyanat I und 607 g Polyacrylatpolyol I werden mit 355 g des in Beispiel 1 beschriebenen Lösungsmittelgemisches vermischt.

Dieser Klarlack, der die für eine praxisgerechte Verarbeitung notwendige Auslaufzeit (nach DIN 53 211) von 25 Sek. aufweist, wird mit einer Rakel auf eine Glasplatte appliziert und unter den in der Tabelle angegebenen Bedingungen getrocknet.

In der Tabelle 1 sind die Filmeigenschaften denen des beanspruchten erfindungsgemäßen Verfahrens gegenübergestellt.

Tabelle 1

		Beispiel 1	Beispiel 2
5	Auslaufzeit (DIN 53 211)	25"	25"
	Festkörpergehalt	80 %	50 %
	Standzeit	1,8 h	3,5 h
	Sandtrocknung	1 h	3 h
	Grifftrocknung	2 h	4 h
10	Pendelhärte (DIN 53 157)		
	nach 1 d RT	163"	70"
	nach 2 d RT	168"	111"
	nach 30' 60° C	152"	72"
	und 1 d RT	200"	135"
15	und 2 d RT	205"	154"
	Lösungsmittelfestigkeiten*		
	Toluol/MPA/Ethylacetat/Aceton		
	1 nach 1 d RT	1/1/3/4	4/3/4/4
	5 nach 1 d RT	2/2/4/4	4/3/4/4
20	1 nach 2 d RT	1/1/2/4	2/2/2/4
	5 nach 2 d RT	2/2/4/4	4/3/4/4

25 \* Der Test besteht in einer 1- bzw. 5 minütigen Einwirkung eines Lösungsmittel-getränkten Wattebausch auf die Lackoberfläche (0 = Film unverändert; 5 = Film zerstört).

30

Beispiele 3 bis 5

Analog Beispiel 1 werden aus Polyisocyanat I und den Polyasparaginsäureestern F), H) und I) Klarlacke unter Einhaltung eines Äquivalentverhältnisses von NCO/NH von 1:1 formuliert. Die Eigenschaften der mit Rakeln auf Bleche applizierten Überzüge werden in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Beispiele 6 bis 10

40

Aus Polyisocyanat I und den Polyasparaginsäureestern B), C), D), E) und G) werden die in Tabelle 3 beschriebenen Klarlacke formuliert.

Beispiele 11 bis 13

45 Polyisocyanat II und die Polyasparaginsäureester B), C) und J) werden in äquivalenten Mengen vermischt und auf Glasplatten in ca. 1 mm Schichtdicke aufgetragen. Es entstehen klare elastische Filme, die die in der Tabelle 4 aufgeführten Härten zeigen.

50

55

Tabelle 2

		Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5
5	FK Auslaufzeit (DIN 53 211)	50 % 12"	50 % 11"	50 % 12"
	Standzeit	2,3 h	1,6 h	7,0 h
	Sandtrocknung	1,5 h	1 h	1 h
10	Grifftrocknung	1,5 h	1,5 h	2 h
	Schichtdicke	40 µm	40 µm	40 µm
	Pendelhärten (DIN 53 157)			
15	nach 1 d RT	178"	181"	180"
	nach 2 d RT	181"	195"	180"
	nach 30' 60 °C + 1 d RT	184"	192"	187"
	Lösemittelfestigkeiten*			
	Toluol/MPA/Ethylacetat/Aceton			
20	1' nach 1 d RT	0/0/1/4	0/0/1/4	0/1/3/4
	5' nach 1 d RT	1/0/3/4	1/0/3/4	1/1/4/4
	1' nach 7 d RT	0/0/1/3	0/0/0/3	0/0/1/4
	5' nach 7 d RT	1/0/1/4	0/0/2/4	1/1/4/4
	Erichsen Wert (DIN 53 156)			
25	nach 7 d RT	7,5	8,0	8,8
	nach 30' 60 °C + 7 d RT	10,0	9,5	9,5

\* Der Test besteht in einer 1- bzw. 5 minütigen Einwirkung eines Lösungsmittel-getränkten Wattebausches auf die Lackoberfläche (0 = Film unverändert; 5 = Film zerstört).

30

35

40

45

50

55

Tabelle 3

Beispiel	Polyasparaginsäureester	Polyisocyanat	NCO/NH-Verhältnis	Festk.-Gehalt	Geierrzeit	Bleistiftfestigkeit 1' nach 1 d RT *)	
						Bleistifthärté nach 1 d RT	Lösemittelfestigkeit 1' nach 1 d RT *)
6	B)	-	1,0	60 %	1 min	H	0 0 4 4
7	C)	-	1,0	90 %	1 min	2 H	0 0 4 4
8	D)	-	1,0	90 %	6 h	2 H	0 1 4 4
9	E)	-	1,0	75 %	10 min	H	1 0 4 4
10	G)	-	1,0	60 %	10 h	2 H	0 1 4 4

\*) Siehe Tabelle zu Beispiel 1

Tabelle 4

5 Beispiel	Polyasparaginsäureester	Polyisocyanat	NCO/NH-Verhältnis	Festkörper Gehalt	Shore A-Härte	
					nach 1 d RT	nach 7 d RT
10 11	B)	II	1,0	77 %	75	80
12	C)	II	1,0	77 %	75	80
13	J)	II	1,0	77 %	70	75

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Die Lacke der Beispiele 14 bis 21 werden mit einer Rakel auf Glasplatten appliziert.

5    Beispiel 14

Der Polyasparaginsäureester H) wird mit dem Polyacrylat-Polyesterpolyol II) im Gewichtsverhältnis (bez. auf Festkörper) 1:1 abgemischt und mit Polyisocyanat I in äquivalentem Verhältnis (NCO/NH + OH = 1,0) ausgehärtet. Der Festkörpergehalt des Lackes wird mit dem in Beispiel 1) genannten Lösemittelge-  
10 misch eingestellt.

Beispiel 15 (Vergleichsbeispiel zu Bsp. 14)

15    Polyisocyanat I wird mit dem Polyacrylatpolyesterpolyol II im Equivalent-Verhältnis NCO/OH = 1,0 zu einem Klarlack abgemischt und mit dem in Beisp. 1) genannten Lösemittelgemisch auf einen Festkörperge-  
halt von 60 % eingestellt.

		Beispiel 14	Beispiel 15
20	Festkörpergehalt	60 %	60 %
	Auslaufzeit (DIN 53 211)	15 sec	20 sec
25	Sandtrocknung	25 min	> 5 h
	Grifftrocknung	2 h	> 6 h
	Lösemittelfestigkeit 1 <sup>*)</sup> ) nach 7 d RT	0 0 4 4	3 1 5 5

<sup>\*)</sup>siehe Tabelle zu Beispiel 1

30

Beispiel 16

35    2-Komponentenlack aus dem Polyasparaginsäureester F), dem Polyacrylat-Polyester-Polyol II) und der Polyisocyanatkomponente III analog Beispiel 14).

Beispiel 17 (Vergleichsbeispiel zu Bsp. 16).

40    Lackformulierung aus der Polyisocyanatkomponente III und dem Polyacrylatpolyesterpolyol II analog Bsp. 15).

		Beispiel 16	Beispiel 17
45	Festkörpergehalt	60 %	60 %
	Auslaufzeit (DIN 53 211)	20 sec	29 sec
50	Sandtrocknung	25 min	7,5 h
	Grifftrocknung	35 min	7,5 h
	Lösemittelfestigkeit 1 <sup>*)</sup> ) nach 3 d RT	1 0 4 4	3 3 5 5

<sup>\*)</sup> siehe Tabelle zu Bsp. 1

55

Beispiel 18

## EP 0 403 921 A2

Der Polyasparaginsäureester F) wird mit Polyesterpolyol III im Gewichtsverhältnis (bez. auf Festkörper) 1:9 abgemischt und mit Polyisocyanat I in gleichem Verhältnis (NCO/NH + OH = 1,0) ausgehärtet. Der Festkörpergehalt wird analog Bsp. 14 eingestellt.

5

### Beispiel 19 (Vergleichsbeispiel zu Bsp. 18)

Lackformulierung aus Polyisocyanat I und Polyesterpolyol III analog Beispiel 15).

10

		Beispiel 18	Beispiel 19
15	Festkörpergehalt	60 %	60 %
	Auslaufzeit (DIN 53 211)	15 sec	17 sec
20	Sandtrocknung	15 min	6 h
	Grifftröcknung	3,5 h	7 h
25	Pendelhärte (DIN 53 157)		
	nach 40° 80° C + 1 d RT	175	173
30	nach 40° 80° C + 7 d RT	176	174
	Lösungsmittelfestigkeit 1 <sup>a)</sup>		
35	nach 40° 80° C + 1 d RT	0 0 3 3	2 1 4 5
	nach 40° 80° C + 7 d RT	0 0 1 5	0 0 4 4

<sup>a)</sup> s. Tabelle zu Bsp. 1)

30

### Beispiel 20

Der Polyasparaginsäureester I) wird mit Polyesterpolyol III im Gewichtsverhältnis (bez. auf Festkörper) 9:1 abgemischt und mit Polyisocyanat I in gleichem Verhältnis (NCO/NH + OH = 1,0) ausgehärtet. Der Festkörpergehalt wird analog Bsp. 1) eingestellt.

40

### Beispiel 21 (Vergleichsbeispiel zu Bsp. 20)

45

Lackformulierung aus Polyisocyanatkomponente III und Polyesterpolyol III analog Beispiel 15).

55

		Beispiel 20	Beispiel 21
50	Festkörpergehalt	60 %	60 %
	Auslaufzeit (DIN 53 211)	13 sec	17 sec
55	Sandtrocknung	35 min	6 h
	Grifftröcknung	50 min	7 h
60	Lösungsmittelfestigkeit 1 <sup>a)</sup>		
	nach 1 d RT	0 0 4 4	1 1 2 5

<sup>a)</sup> s. Tabelle zu Beispiel 1

### **Ansprüche**

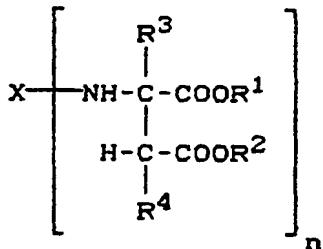
1. Verfahren zur Herstellung von Überzügen durch Beschichtung beliebiger Substrate mit einem Beschichtungsmittel, welches als Bindemittel ein Zweikomponenten-System aus

a) einer Polyisocyanatkomponente und

5 b) einer gegenüber Polyisocyanaten reaktionsfähigen Reaktivkomponente,  
sowie gegebenenfalls die aus der Beschichtungstechnologie bekannten Hilfs- und Zusatzmittel enthält,  
dadurch gekennzeichnet, daß die Bindemittelkomponente b), aus

b1) Verbindungen der allgemeinen Formel

10



15

20 oder aus Gemischen derartiger Verbindungen mit  
b2) anderen aus der Polyurethanchemie an sich bekannten, gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen aufweisenden Verbindungen  
besteht und die Aushärtung nach erfolgter Applikation auf dem Substrat bei Temperaturen von maximal +100 °C erfolgt, wobei in der genannten allgemeinen Formel

25 X für einen n-wertigen organischen Rest steht, der bei Temperaturen von maximal 100 °C gegenüber Isocyanatgruppen inert ist,  
R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für gleiche oder verschiedene organische Reste stehen, die bei Temperaturen von maximal 100 °C gegenüber Isocyanatgruppen inert sind,  
R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> für gleiche oder verschiedene Reste stehen und Wasserstoff oder organische Reste stehen, die bei Temperaturen von maximal 100 °C gegenüber Isocyanatgruppen inert sind, und

30 n für eine ganze Zahl von mindestens 2 steht.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente b1) Verbindungen der genannten allgemeinen Formel verwendet, für welche R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Methyl- oder Ethylgruppe und R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> für Wasserstoff stehen.

35 3. Verfahren gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Verbindung b1) solche der in Anspruch 1 genannten allgemeinen Formel verwendet, für welche X für den Rest steht, wie er durch Entfernung der Aminogruppen aus 1,4-Diaminobutan, 1,6-Diaminohexan, 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethyl-1,6-diaminohexan, 1-Amino-3,3,5-trimethyl-5-aminomethyl-cyclohexan, 4,4'-Diamino-dicyclohexylmethan oder 3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino-dicyclohexylmethan erhalten wird und n für die Zahl 2 steht.

40 4. Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente b2) Copolymerisate des Molekulargewichtsbereichs Mn 800 bis 50.000 und einem Hydroxylgruppengehalt von 0,1 bis 12 Gew.-% von Hydroxyalkylestern der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit anderen olefinisch ungesättigten Monomeren verwendet, wobei die Komponente b2) in einer solchen Menge mitverwendet wird, daß auf jede Aminogruppe der Komponente b1) bis zu 20 Hydroxylgruppen der Komponente b2) entfallen.

45 5. Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Mengenverhältnisse der Komponenten a) und b) so bemäßt, daß das Äquivalentverhältnis von Isocyanatgruppen der Komponente a) zu gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen der Komponente b) bei 0,8:1 bis 20:1 liegt.

50 6. Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man lösungsmittelarme oder -freie Beschichtungsmittel verwendet, bei denen das Gewichtsverhältnis von, aus den Einzelkomponenten a) und b) bestehendem Bindemittel zu Lösungsmittel bei 60:40 bis 90:10 liegt.

7. Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Aushärtung auf dem Substrat innerhalb des Temperaturbereichs von 10 bis 80 °C erfolgt.

55